

**МГТУ**

МАГНИТОГОРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Г. И. НОСОВА

«Магнитогорский государственный технический университет  
им. Г.И. Носова»

# СОВРЕМЕННЫЕ МИКРОЛЕГИРОВАННЫЕ СТАЛИ

**Направление подготовки 22.03.01 Материаловедение и  
технологии материалов (в машиностроении)**

Копцева Наталья Васильевна, д.т.н., профессор  
Кафедра технологий металлургии и литейных процессов

Вид занятий	Количество часов
	8 семестр
Лекции	16
Практические занятия	14
Самостоятельная работа	3
<i>Контроль</i>	<i>Экзамен</i>

# Рекомендуемая литература

1. Браун, М.П. Микролегирование стали / М. П. Браун. - Киев : Наук. думка, 1982. - 303 с.
2. Гольдштейн, Я. Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали / Я. Е. Гольдштейн, В.Г. Мизин. М.: Металлургия, 1986. - 272 с.
3. Пилюшенко, В.Л. Научные и технологические особенности микролегирования стали / В.Л. Пилюшенко, В.А. Вихлевщук, С.В. Лепорский, А.М. Поживанов. М.: Металлургия, 1994. - 384 с.
4. Микролегирование и модифицирование литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей / Могилатенко В.Г., Федоров Г.Е., Ямшинский М.М., Платонов Е.А., Кузьменко А.Е. // Оборудование и инструмент: Металлообработка. 2007. - №2.
5. Особенности использования благородных ферросплавов для микролегирования стали при внепечной обработке расплава / Кисиленко В.В., Дюдкин Д.А. // Сб. науч. трудов НПК "Инновационные технологии внепечной обработки чугуна и стали". - ДНТУ. - 2011. - доклад 18.
6. Одесский, П.Д. Микролегированные стали для северных и уникальных металлических конструкций /П.Д. Одесский, Л.А. Смирнов, Д.В. К2улик. - М.: Интернет Инжиниринг, 2006. - 176 с : ил.
7. Солнцев, Ю.П. Стали для Севера и Сибири / Ю.П. Солнцев, Т.И. Титова. - СПб.: Химиздат, 2002. - 352 с.: ил.
8. Матросов, Ю.И. Сталь для магистральных газопроводов / Ю. И. Матросов, Д. А. Литвиненко, С. А. Голованенко. - М. : Металлургия, 1989. - 288 с. : ил.
9. Хайстеркамп, Ф., Ниобийсодержащие низколегированные стали / Ф. Хайстеркамп, К. Хулка, Ю.И. Матросов, Ю.Д. Морозов, Л.И. Эфрон, В.И. Столяров, О.Н. Чевская. - М.: Интернет инжиниринг, 1999. - 94 с. <https://ru.b-ok.xyz/book/3212799/219a02>

# Введение

# Сталь – основа современных технологий будущего



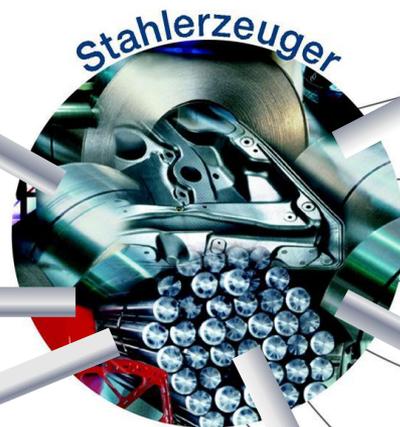
Легкий кузов автомобилей



Производство, преобразование и передача электроэнергии



Возобновляемые источники энергии



Инфраструктура



Современные конструкции

Копцева Н.В., 2021



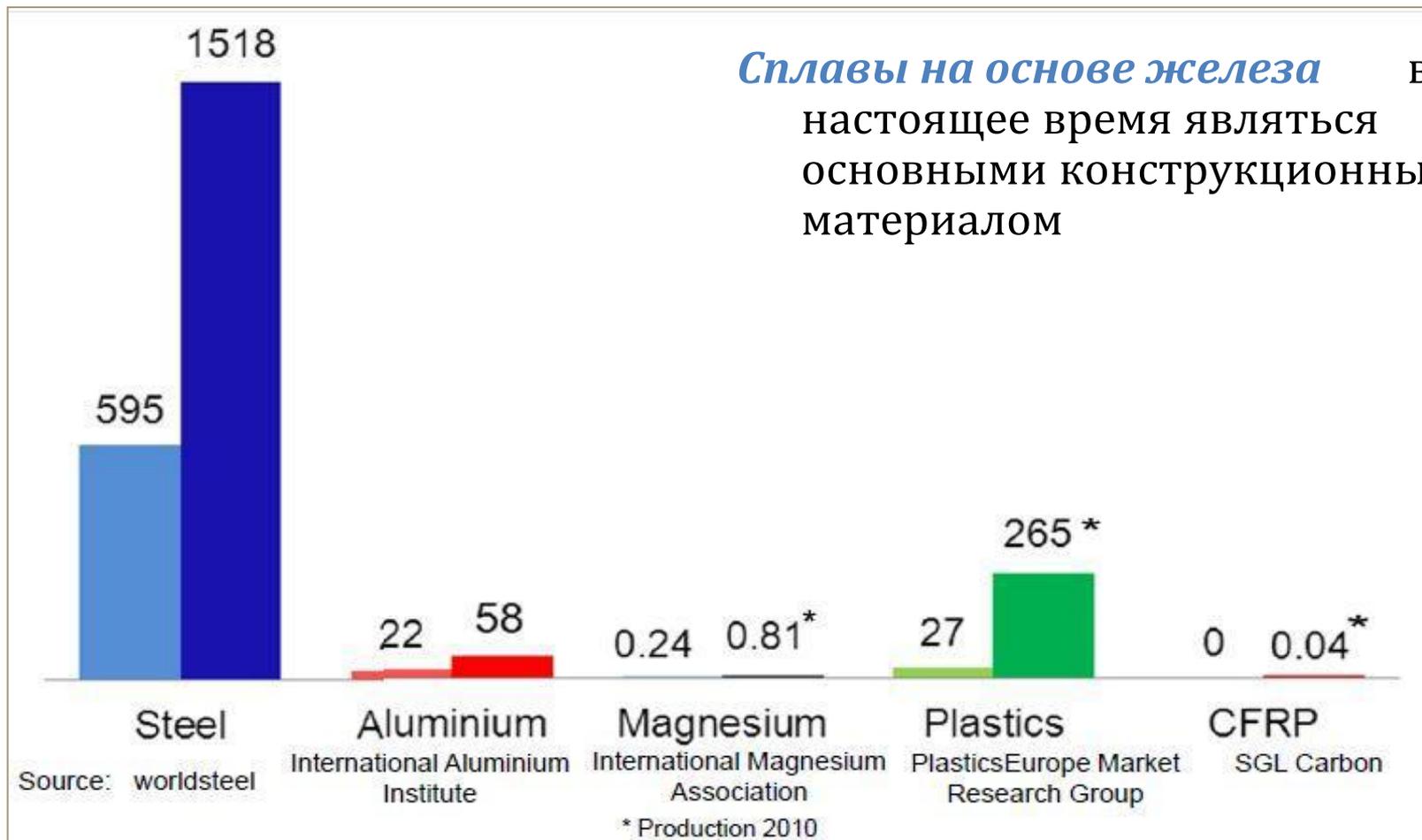
Судостроение

# Мировое производство стали, млн. т

Производство стали												Мир в целом
	Китай	Индия	Япония	Россия	США	Ю. Корея	Турция	Германия	Бразилия	Иран	Украина	
1998	114,6	23,5	93,5	43,8	98,7	39,9	14,1	44	25,8	5,6	24,5	
1999	124,3	24,3	94,2	51,5	97,4	41	14,3	42,1	25	6,1	27,5	
2000	128,5	26,9	106,4	59,1	101,8	43,1	14,3	46,4	27,9	6,6	31,8	
2001	151,6	27,3	102,9	59	90,1	43,9	15	44,8	26,7	6,9	33,1	
2002	182,4	28,8	107,7	59,8	91,6	45,4	16,5	45	29,6	7,3	34,1	
2003	222,3	31,8	110,5	61,5	93,7	46,3	18,3	44,8	31,1	7,9	36,9	
2004	282,9	32,6	112,7	65,6	99,7	47,5	20,5	46,4	32,9	8,7	38,7	
2005	353,2	45,8	112,5	66,1	94,9	47,8	21	44,5	31,6	9,4	38,6	
2006	419,1	49,5	116,2	70,8	98,6	48,5	23,3	47,2	30,9	9,4	40,9	
2007	489,3	53,5	120,2	72,4	98,1	51,5	25,8	48,6	33,8	9,8	42,8	
2008	500,3	57,8	118,7	68,5	91,4	53,6	26,8	45,8	33,7	10,1	37,3	
2009	567,8	62,8	87,5	60	58,2	48,6	25,3	32,7	26,5	10	29,9	
2010	638,7	69	109,6	66,9	80,5	58,9	29,1	43,8	32,9	12	33,4	
2011	702	73,5	107,6	68,9	86,4	68,5	34,1	44,3	35,2	13,2	35,4	
2012	731	77,3	107,2	70,2	88,7	69,1	35,9	42,7	34,5	14,5	33	
2013	822	81,3	110,6	69	86,9	66,1	34,7	42,6	34,2	15,4	32,8	1582,5
2014	822,3	87,3	110,7	71,5	88,2	71,5	34	42,9	33,9	16,3	27,2	1670,2
2015	803,8	89	105,1	70,9	78,8	69,7	31,5	42,7	33,3	16,1	23	1622,8
2016	807,6	95,5	104,8	70,5	78,5	68,6	33,2	42,1	31,6	17,9	24,2	1628,5
2017	870,9	101,5	104,7	71,5	81,6	71	37,5	43,3	34,8	21,2	21,3	1691,2
2018	928,3	109,3	104,3	72,1	86,6	72,5	37,3	42,4	35,4	24,5	21,1	1809
2019	996,3	111,4	99,3	71,9	87,8	71,4	33,7	39,6	32,6	25,6	20,8	1869
2020	1053	99,6	83,2	73,4	72,7	67,1	35,8	35,7	31	29	20,6	873 (за полгода)
	Китай	Индия	Япония	Россия	США	Ю. Корея	Турция	Германия	Бразилия	Иран	Украина	

<https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook.html>

# Сравнение производства конструкционных материалов в мире (в 1970 и в 2015 гг.), млн. т



# Актуальность создания и применения микролегированных сталей

1. Повышение технических требований к конструкционным сталям, в соответствии с развитием современной техники
2. Повышение требований к основным показателям качества стали массового назначения – прочности и вязкости, а в связи с интенсивным освоением Крайнего Севера и Сибири важнейшим качественным показателем стала также хладостойкость металла.
3. Традиционные пути достижения требуемого комплекса свойств исключаются:
  - *прямое легирование значительными количествами никеля, хрома, молибдена* – из-за дефицита легирующих веществ и их высокой стоимости;
  - *термоупрочнение низкоуглеродистых сталей, не содержащих легирующих присадок* – т.к. не позволяет полностью решить проблему из-за значительного снижения эффекта упрочнения при последующей сварке сильно ослабляет эффект закалки

# Особенности низколегированных низкоуглеродистых сталей

1. С 1955г. по 1970 г. производство низколегированной стали (НЛС) увеличилось в 17 раз. Сейчас эта сталь – наиболее широко распространенная
2. Большой объем производства: в РФ производится более 70 марок; доля ее в общем объеме производимых сталей составляет 13-14 %.
3. Обладают повышенной прочностью, пластичностью и вязкостью в горячекатаном состоянии и одновременно хорошей свариваемостью ( $\sigma_T$  – на 25-65% выше, чем у обычной низкоуглеродистой стали).
4. Характеризуются относительно низкой концентрацией легирующих элементов (примерно до 2,5 %), в основном сравнительно доступных марганца и кремния, при небольшом содержании углерода (как правило не более 0,2 %), что обеспечивает хорошую свариваемость.
5. Чрезмерное более 3% прямое легирование таких сталей хромом и другими легирующими элементами сопровождается резким ухудшением сопротивления хрупкому разрушению и свариваемости.

# Особенности низколегированных низкоуглеродистых сталей

6. Положительные характеристики НЛС:
- для НЛС характерны повышенная свариваемость, устойчивость к коррозии, хладостойкость, износостойкость, сопротивлению старению, высокий предел текучести;
  - высокая прочность позволяет снизить вес конструкций до 30 % путем применения различной прокатной продукции;
  - повышается надежность и продолжительность срока службы при снижении стоимости;
  - уменьшается толщина изделий, что дает возможность в судостроении, строительстве магистральных трубопроводов, мостостроении, автомобилестроении, изготовлении железобетонных конструкций и др.
7. Важный класс конструкционных материалов **высокопрочные низколегированные стали**. Одновременное повышение прочности и сопротивления хрупкому разрушению НЛС и рядовых низкоуглеродистых сталей (НУС) возможно путем **микролегирования**

# Основные понятия

# Понятие о микролегировании

Некоторые стали содержат *Ti, V, Zr, Nb, B*, которые оказывают существенное влияние на свойства стали при содержании в сотых или даже тысячных долей процента: *0,05-0,15 % (Ti, V, Zr, Nb)* или *0,003-0,009 % (B)*. При превышении указанных количеств эффект легирования снимается.

Например: при введении в сталь *0,001-0,003 %* бора существенно увеличивается прокаливаемость. Так влияние на прокаливаемость введения *0,002 % B* равнозначно влиянию *1,5 % Ni*. Таким образом можно экономить остродефицитные легирующие элементы *Ni, Cr, Mo, Mn*, обеспечивая требуемый уровень прокаливаемости и механических свойств.

Влияние до *0,1 %* микролегирующих добавок *Ti, V, Nb, Al* в значительной мере связано с выделением избыточных фаз. Дисперсные выделения карбидных и нитридных фаз препятствуют движению дислокаций, вызывая упрочнение матрицы, кроме того, частицы оказывают влияние на размер аустенитного и ферритного зерна, тип структурных составляющих, тип и характер распределения дефектов кристаллического строения.

# Основные определения

- **Микролегирование [microalloying]** – введение в металлический сплав небольших добавок (до 0,1-0,15 %) легирующих элементов для изменения его свойств в в нужном направлении.
- Микролегирование может применяться как на поверхности, так и по объёму. Если микролегирование осуществляется по поверхности, то оно называется **имплантацией**.
- **Отличия** процесса микролегирования от процесса легирования:
  - малое количество вводимых добавок;
  - некоторые технологические особенности.

# Несогласованность терминологии

- **Несогласованность терминологии** – разные авторы используют одни и те же понятия с различными смысловыми оттенками.

*«Под микролегированием понимают введение (чаще всего совмещаемое с раскислением и дегазацией сплава) отдельных элементов или их соединений, остаточное содержание которых не превышало бы 0,1 % и оказывало значительное влияние на процессы, протекающие в твердой фазе (на фазовый состав сплавов, размер вторичного аустенитного зерна, строение и чистоту границ и приграничных зон)»*

(Леках С. Н., Бестужев Н. И. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении. Мн.: Наука и техника, 1992. – 269 с.)

*«Нами предлагается под микролегированием понимать введение в состав сплава малых добавок элементов или их соединений, повышающих его свойства благодаря локальному легированию границ зерен и субзерен и формированию упрочняющих фаз с резко ограниченной растворимостью последних в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -растворах. Понятие "малости" добавок зависит от состава сплава и растворимости примеси в основном его компоненте»*

(Гольдштейн Я. Е., Мизин В.Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия, 1986. – 272 с.)

*«Микролегирование стали редкоземельными элементами или выплавка с обработкой синтетическим шлаком оказывает благоприятное влияние на ее свойства. Присутствие РЭ обеспечивает получение сфероидальной формы неметаллических включений, а микролегирование церием повышает стойкость стали к растрескиванию в 3 - 5 раз.»*

(Саакиян Л. С., Ефремов А. П., Соболева И. А. . Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования . М.: Недра, 1988. – 209 с.)

- В понятие «микролегирование» часто включают процессы раскисления и модифицирования, поскольку все эти операции проводят в разливочных ковшах. Однако они **отличаются механизмом влияния** на структуру и свойства стали и сплавов.

# Классификация при введении малых добавок

- **При раскислении** легирующие элементы (ЛЭ) взаимодействуют с кислородом, связывая и ударяя его из раствора, т.е. ЛЭ действуют в жидком состоянии
- **При рафинировании** легирующие элементы очищают сплав от вредных примесей (кислорода, серы, фосфора), уменьшая количество неметаллических включений, снижая зональную и дендритную ликвацию, т.е. ЛЭ действуют в расплавах.
- **При модифицировании** легирующие элементы воздействуют на морфологию первичных кристаллов и степень дисперсности первичных кристаллических фаз, т.е. роль ЛЭ проявляется в процессе кристаллизации
- **При микролегировании** роль легирующих элементов проявляется главным образом в твердом состоянии в результате образования растворов внедрения или замещения; воздействия на степень дисперсности вторичных зерен, размер, форму и распределение неметаллических включений, строение границ зерен, тонкую структуру; нейтрализации влияния вредных примесей.

# Роль малых добавок

## ➤ *Роль микролегирующих добавок:*

- уменьшает подвижность дислокаций,
- замедляет диффузионные процессы по границам зерен и в объеме зерна,
- понижает зернограничную и межфазную поверхностную энергию, упрочняет твердый раствор,
- влияет на термодинамику и кинетику выделения вторичных фаз.

## ➤ *Роль модифицирующих добавок:*

РЗМ (лантан, церий, иттрий, неодим, празеодим, скандий и другие), наряду с магнием, бором, цирконием и гафнием используют :

- очищение сплавов от некоторых вредных примесей;
- получение контролируемой (сфероидальной) формы неметаллических включений,
- снижение зональной и дендритной ликвации в крупных слитках;
- улучшения структуры и повышения механических свойств литейных сплавов (например: жаропрочных сплавов на никелевой основе)

# Сопоставление микролегирования и модифицирования

Процесс	Количество легирующего элемента	Растворимость в твердом состоянии	Механизм действия
Микролегирование	до 0,1 %	$> 0,1$ ат. % (малая)	Проявляется в твердом состоянии: <ul style="list-style-type: none"><li>- влияет на строение и энергетическое состояние границ зерен;</li><li>- реализуются два механизма упрочнения: твердорастворное и дисперсионное</li></ul>
Модифицирование	до 0,1 % и меньше	$< 0,1$ ат. % (ничтожная)	Проявляется в процессе кристаллизации, способствует: <ul style="list-style-type: none"><li>- измельчению структуры</li><li>- изменению геометрической формы, размеров и распределения неметаллических включений,</li><li>- изменению формы эвтектических выделений</li></ul>

# Из истории микролегированных высокопрочных сталей

# Этапы создания высокопрочных микролегированных сталей

1. 1870 г. – в Сент-Луисе, США построен кованый арочный мост через реку Миссисипи из стали, содержащей 1,5- 2,0 % Cr (1-ый случай использование стали с минимальным содержанием ЛЭ)
2. 30-е годы XX-го века – разработаны первые марки микролегированной стали (в связи с необходимостью создания сварных конструкций):
  - 1938 г. (США) – с Nb;
  - 1945 г. (Германия) – с V;
  - первоначально они добавлялись по-отдельности в количестве от 0,005 до 0,010 %;
  - позже их стали применять совместно для увеличения прочности.
  - 1967 г. – обнаружен эффект замедления рекристаллизации аустенита при введении Nb, что стало основой для разработки нового процесса – контролируемой прокатки.

# Изучение влияния размера зерна на свойства сталей

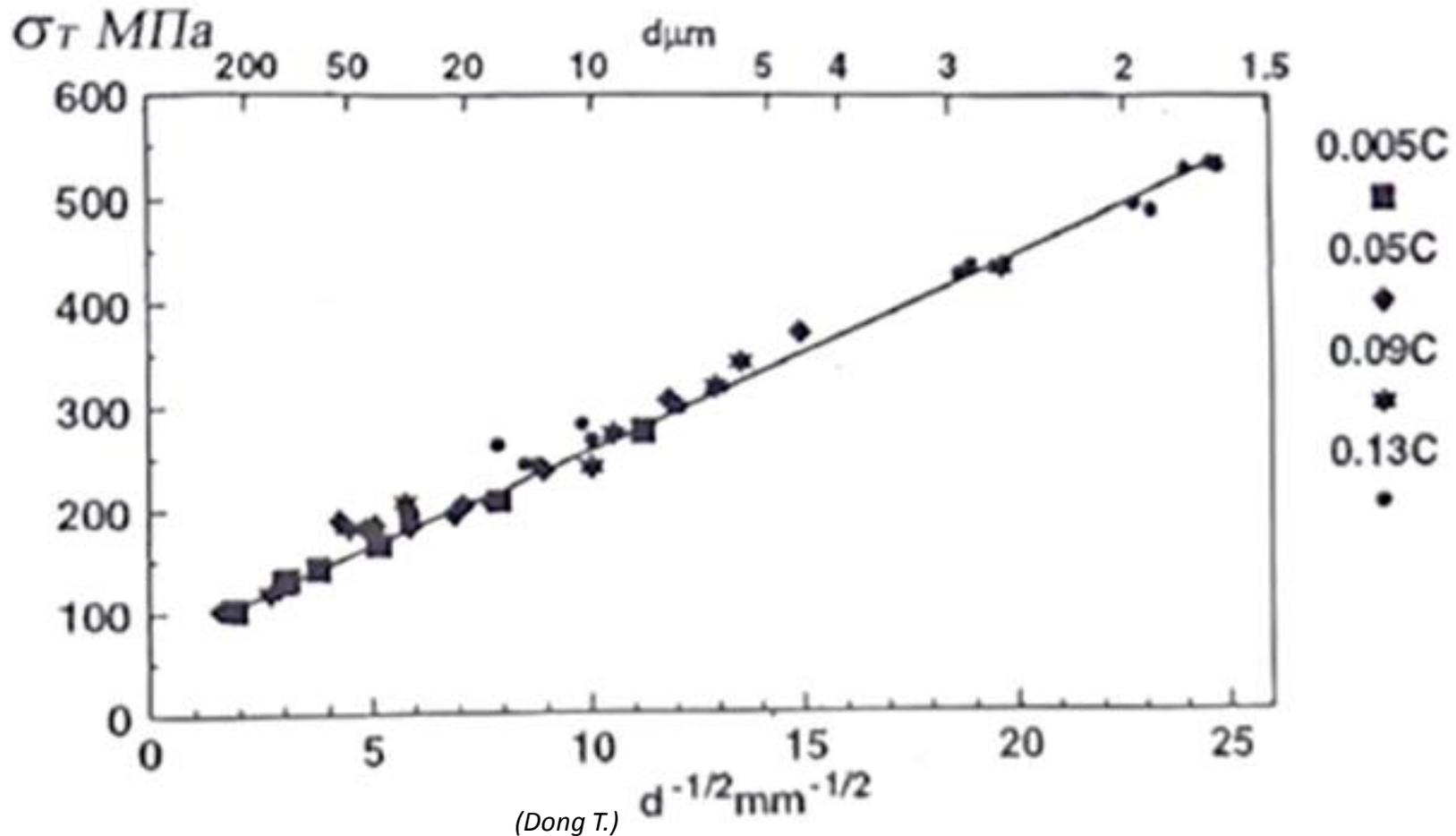
- 2-ая мировая война – обнаружено, что в судостаях недостаточная величина ударной вязкости; ударная вязкость выведена на одно из первых мест по значению характеристик механических свойств для высокопрочных сталей
- 1951-1958 г.г. – предложены формулы:

$$\text{Холла-Петча: } \sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

$$\text{Холла: } T_{кр} = a + bd^{-1/2},$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести;  $\sigma_0$  – предел текучести в отожженном металле;  $k, a, b$  – постоянные;  $d$  – диаметр зерна;  $T_{кр}$  – температура вязко-хрупкого перехода

# Соотношение между пределом текучести и величиной зерна в микролегированных сталях



# Технологии производства чистых сталей

Этапы развития ковшевой металлургии:

- начало 60-х годов XX в. – начало широкого использования в промышленности;
- 1952-1953 г. – разработана ковш-печь, LF-процесс (Ladle-Furnace);
- 1955 г. в СССР – появилась первая ковшевая дегазация стали (VD-установка, Vacuum Degasser – вакуумный дегазатор) – вакуумирование стали (Самарин А.М., Новик Л.М.)
- 1959 г. – впервые запущен 100-тонный RH-вакууматор (RH-процесс – циркуляционное вакуумирование), процесс впервые осуществлен в Германии в 1959 г. фирмой **Ruhrstahl – Heraeus**;

После внедрения в промышленность технологий ковшевой металлургии чистота производимой стали резко возросла

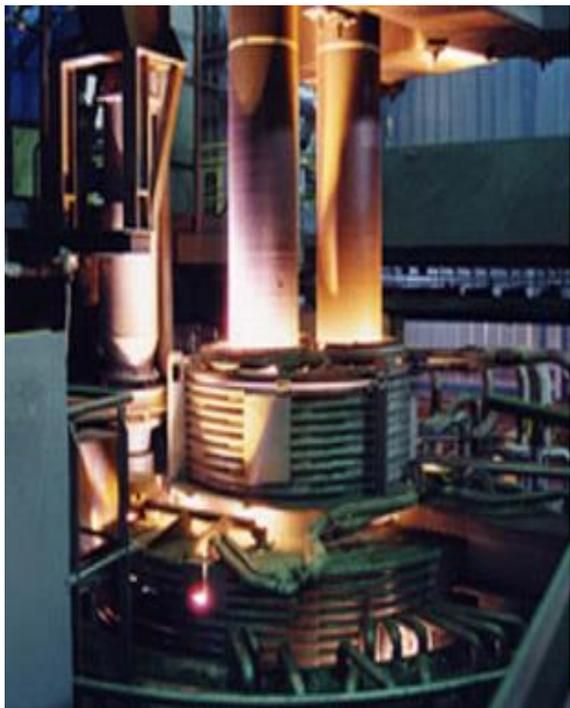
# Внепечная обработка

## Назначение установки ковш - печь

Установка «ковш – печь» (УКП) предназначена для обработки жидкой стали в сталеразливочном ковше как с использованием комбинированной установки вакуумирования стали (КУВС) так и без нее. На установке «ковш-печь» осуществляются следующие технологические операции:

- нагрев металла электрической дугой;
- продувка металла аргоном для усреднения химического состава металла и его температуры по объему сталеразливочного ковша;
- коррекция химического состава металла;
- десульфурация металла;
- измерение температуры и отбор проб металла и шлака;
- микролегирование или получение металла с узкими пределами содержания элементов путем ввода порошковой проволоки с различными видами наполнителей;

# *Установки внепечной обработки стали*



**Агрегат ковш-печь**

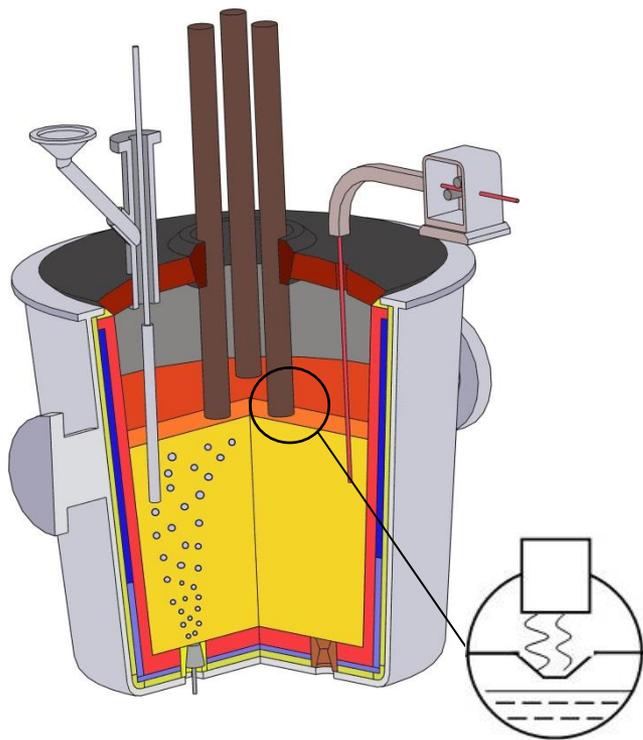


**Установка  
циркуляционного  
вакуумирования**

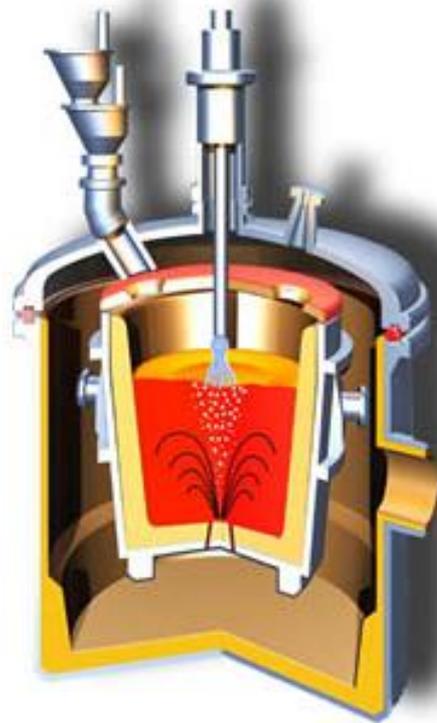


**Установка камерного  
вакуумирования**

# Схемы технологий внепечной (ковшевой) обработки стали



**Агрегат «ковш-печь»**

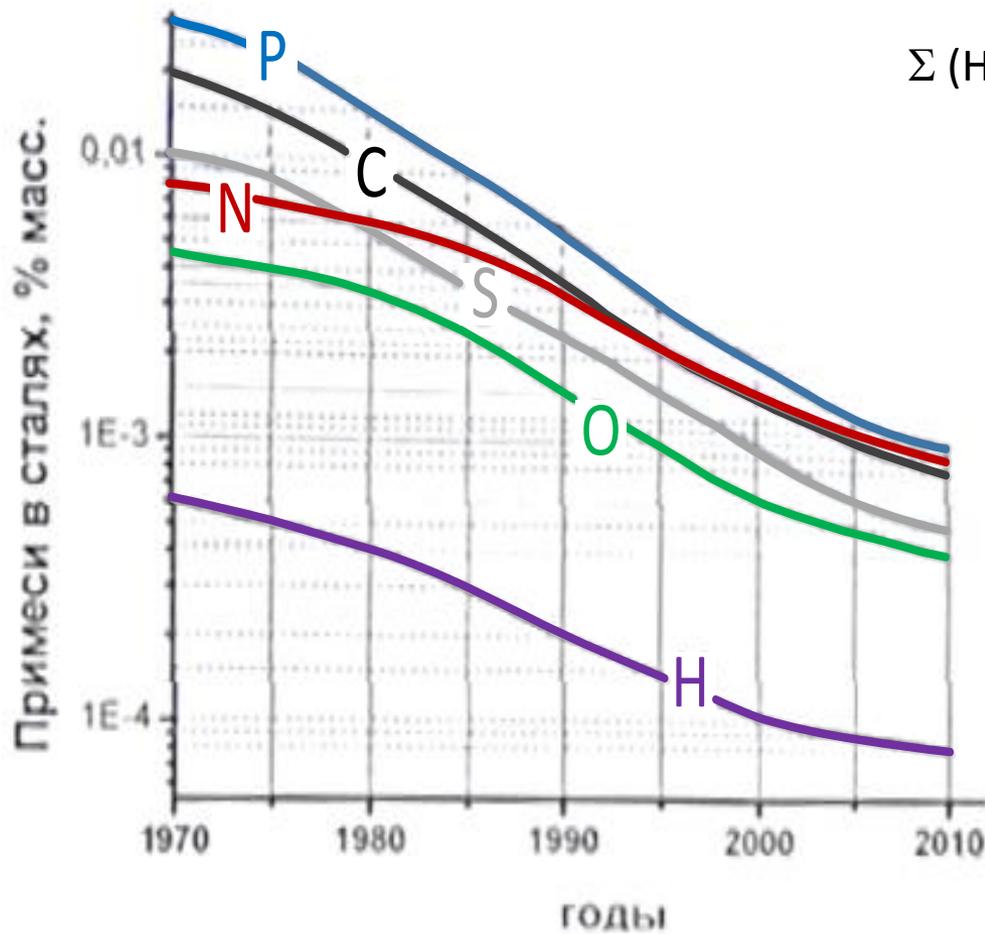


**Установка  
камерного  
вакуумирования**



**Установка  
циркуляционного  
вакуумирования**

# Снижение содержания примесных элементов в сталях как результат развития металлургических технологий



$$\Sigma (H + C + O + N + S + P) < 50 \text{ ppm}$$

H – 0,5 ppm

N – 10 ppm

C – 8 ppm

O – 4 ppm

S – 5 ppm

P – 1,5 ppm

**ppm** (от англ. parts per million, читается «пи-пи-эм» — «частей на миллион»).

Для массовых концентраций **1 ppm** = 1 г/т = 1 мг/кг.

(Григорович К.В.)

# Развитие технологии контролируемой прокатки

1. 1950-е годы – разработан метод контролируемой прокатки, СССР:
  - создана технология производства сталей с очень высокой ударной вязкостью для магистральных трубопроводов для арктических и антарктических районов;
  - получены низкоуглеродистые мелкозернистые свариваемые низкоуглеродистые стали для эксплуатации при низких температурах.
2. Дальнейшее развитие технологии контролируемой прокатки, США:
  - в 1960-е годы – изучение поведения деформированного аустенита и кинетики рекристаллизации аустенита и в 1980-е годы – разработка «технологии контроля рекристаллизации аустенита»;
  - применение микролегирующих элементов, которые образовывали карбиды, нитриды, карбонитриды (сейчас – и сульфиды) и получение микролегированных сталей – одно из самых перспективных современных направлений ( появление «нанометаллургии», 60-е годы)
3. 1968 г. – Gray и Yeo доказали выделение частиц карбонитридов ниобия нанометровых размеров (ингибиторы в электротехнической стали)

# Основные концепции создания высокопрочных низколегированных сталей

- снижение содержания углерода в стали;
- снижение содержания вредных примесей и неметаллических включений;
- замена твердорастворного упрочнения дисперсионным;
- измельчение зерна путем термомеханической обработки и микролегирования;
- формирование оптимальной структуры металла с помощью механизмов ускоренного охлаждения.